

18

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-115010  
(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl. C08L 75/04  
B29C 41/18  
C08J 3/12  
C08J 5/00  
// C08K 5/10  
(C08L 75/04  
C08L 67:00 )  
B29K 75:00  
B29L 31:30

(21)Application number : 11-299428  
(22)Date of filing : 21.10.1999

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC  
(72)Inventor : MATSUMURA NOBUHIKO  
SHIOTANI KEIICHI

(54) THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESIN COMPOSITION FOR POWDER MOLDING AND MOLDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a thermoplastic polyurethane resin composition having excellent slash moldability, mold release characteristics during powder molding of molding product and bleedout resistance and a molding material, especially a molding material for an interior automotive trim.  
SOLUTION: This thermoplastic polyurethane resin composition for powder molding characteristically comprises a thermoplastic polyurethane resin (A) and a mixed ester compound (B) obtained by reacting a polyhydric alcohol with a dibasic acid and a higher fatty acid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-115010

(P2001-115010A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	4 F 0 7 0
B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	4 F 0 7 1
C 0 8 J 3/12	C F F	C 0 8 J 3/12	C F F Z 4 F 2 0 5
5/00	C F F	5/00	C F F 4 J 0 0 2
// C 0 8 K 5/10		C 0 8 K 5/10	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-299428

(22) 出願日 平成11年10月21日 (1999. 10. 21)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 松村 信彦

大阪府泉大津市条南町4-17-305

(72) 発明者 塩谷 啓一

大阪府泉大津市二田町3-3-3-305

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物及び成形材料

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、スラッシュ成形性、成形品の粉末成形時の金型離型性、耐ブリードアウト性に優れる熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物、及び成形材料特に自動車内装材用成形材料にある。

【解決手段】 本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) と多価アルコールと二塩基酸と高級脂肪酸を反応した混合エステル化合物 (B) からなることを特徴とする粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物及び成形材料に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) と多価アルコールと二塩基酸と高級脂肪酸を反応した混合エステル化合物 (B) からなることを特徴とする粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) 100 重量部に対し多価アルコールと二塩基酸と高級脂肪酸を反応した混合エステル化合物 (B) を 0.1~5 重量部配合することを特徴とする請求項 1 記載の粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) の平均粒子径が、800  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】請求項 1 記載の粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を主成分とした成形材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スラッシュ成形性、成形品の粉末成形時の金型離型性、耐ブリードアウト性に優れる熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物、及び成形材料特に自動車内装材用に好適な成形材料を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より自動車内装用の表皮材（インストルメントパネル、グローイングボックス、ヘッドレスト等）にポリ塩化ビニル系の粉末樹脂がスラッシュ成形法に使用されてきた。

【0003】しかしながらポリ塩化ビニルは、塩素に起因する酸性雨等の環境上の問題、フォギング性（高温下での可塑剤の揮散）、風合いが不十分等の問題があり、最近これらの用途にポリ塩化ビニルの代替素材として熱可塑性ポリウレタン樹脂が注目されてきている。

【0004】これまで粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法としては、溶液重合等の方法により重合時に分散剤および溶剤の下に一定の平均粒子径を持つ粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造する方法（特開昭 63-75038 号公報、特開平 2-4860 号公報、特開平 2-38453 号公報）等が開示されている。

【0005】また、粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂の流動性、耐ブロッキング性に対しては、シリカのエアゾールを添加して改良する方法（特開平 6-41419 号公報）等が開示されている。しかしこれらの公報に記載された粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂は、粉末物を得るための製造方法及び粉末樹脂の流動性等を主体に記載されており、実際のパウダースラッシュ成形等の粉末成形に重要となる粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂の金型との離型性については何等開示されていない。

【0006】また、一般的に使用されるシリコン等の離型剤を内添または外添した場合には、一定の離型性は得られるが、熱可塑性ポリウレタン樹脂との相溶性に欠けるため、経時で表面に析出する（ブリードアウト）現象が起きることや、成型品表面を汚染する欠点があった。

【0007】熱可塑性ポリウレタン樹脂は、本目的に使用されるポリ塩化ビニルに比較して得られた表皮材の機械的強度、風合い、シボの転写性等優れた特性を持っている。しかしながら、熱可塑性ポリウレタン樹脂の粘性が、大きくスラッシュ成形時に粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂が金型の細部に充填され金型から離型する際、金型に粘着して、離型時に型崩れしてしまうという問題があった。

【0008】また、一般的に使用されるシリコン等の離型剤を添加あるいは金型にあらかじめ塗布した場合には、一定の離型性は得られるが、熱可塑性ポリウレタン樹脂との相溶性に欠けるため、経時で表面に析出する（ブリードアウト）現象が起きてしまう欠点があった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、スラッシュ成形性、成形品の粉末成形時の金型離型性、耐ブリードアウト性に優れる熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物、及び成形材料特に自動車内装材用成形材料にある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱可塑性ポリウレタン樹脂の優れた性能を損なうことなく、上記課題を改善する方法につき鋭意研究した結果、熱可塑性ポリウレタン樹脂に多価アルコールと二塩基酸と高級脂肪酸を反応した混合エステル化合物を混合することにより、著しく粉末物の金型離型性が改善されることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) と多価アルコールと二塩基酸と高級脂肪酸を反応した混合エステル化合物 (B) とからなることを特徴とする粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物、好ましくは (A) 成分 100 重量部に対し、(B) 成分を 0.1~5 重量部配合してなること、熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) の平均粒子径が、800  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物及び成形材料を提供するものである。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) は、好ましくは有機ジイソシアネート (I) と平均分子量 500~4000 のジヒドロキシ化合物 (I1) と分子量 500 より小さいジヒドロキシ化合物 (II1) とを反応比率 (I) / ((II1) + (III1))、0.9~1.1 で反応したものである。

【0013】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) の製造は、①有機ジイソシアネート (I) と数平均分子

量が500～4000のジヒドロキシ化合物(II)と分子量が500より小さいジヒドロキシ化合物(III)とを、分散剤および溶剤の存在下で重合し、ポリマー溶液から一定の平均粒子径を持つ粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂を得る方法、②有機ジイソシアネート(I)と予め均一に混合したジヒドロキシ化合物(II)およびジヒドロキシ化合物(III)との混合物とを高速攪拌混合して、離型処理したバット上に流延して必要に応じて200℃以下の温度で反応させて製造するか、または、③有機ジイソシアネート(I)とジヒドロキシ化合物(I

1)とを反応させて末端イソシアネート基のプレポリマーとした後、ジヒドロキシ化合物(III)を加えて高速攪拌混合し、離型処理したバット上に流延して必要に応じて200℃以下の温度で反応させて製造する方法がある。この順序でバッチ反応法、連続反応法、押出機の何れの方法でも製造できる。

【0014】このとき有機ジイソシアネート(I)とジヒドロキシ化合物(II)、(III)との反応比率(I)/(II)+(III)は、0.9～1.1が好ましく、さらに好ましくは0.95～1.05である。反応比率が0.9未満または1.1より大きくなると十分に分子

量が上がらず必要とする物性が得られなくなる。

【0015】ここで有機ジイソシアネート(I)としては、公知のものがいずれも使用できるが、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート及びこれらの混合物が使用

できる。

【0016】数平均分子量500～4000のジヒドロキシ化合物(II)としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール等が好ましく挙げられる。

【0017】ポリエステルジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、或いはその他の低分子ジオール成分の1種又は2種以上とアジピン酸、アゼライン酸、グルタル酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の2塩基酸の1種又は2種以上との縮合重合物やラク톤の開環重合で得られたポリラクトンジオール、例えばポリプロピオラクトンジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール等が挙げられる。

【0018】ポリエーテルジオールとしては、ポリプロ

ピレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、その他の共重合ポリエーテルグリコール等が挙げられる。

【0019】ポリカーボネートジオールとしては、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールにラク톤を開環付加重合して得られるジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールと他のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテル・エステルジオールとの共縮合物等が挙げられる。

【0020】分子量が500より小さいジヒドロキシ化合物(III)としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,2'-ジメチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールなどの単独或いは混合物が挙げられる。

【0021】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂の市販品としては、パンデックスシリーズ(大日本インキ化学工業株式会社製品)が使用でき、例えば、TR-3080、T-7890等が好ましく使用できる。

【0022】得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂を粉末化する方法としては、脆化点以下の温度で凍結粉碎し、篩い処理して所望の粒子径を持つ粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂を得る方法、あるいは押出機を用いて直径が500μm以下の穴径を持つダイスを用いて、粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂を得る方法等である。

【0023】本発明で用いる粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂の平均粒子径は、均一な膜厚を有するラッシュ成形シートを得るために800μm以下が好ましく、さらに好ましくは50～500μmである。

【0024】熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)に対する多価アルコールと2塩基酸と高級脂肪酸を反応した混合エステル化合物(B)とは、好ましくは多価アルコール(B1)と2塩基酸(B2)と高級脂肪酸(B3)のモル比率が、(B1):(B2):(B3)=1～2:1～2:2～10で反応して得られるものである。

【0025】また本発明で用いる混合エステル化合物(B)の多価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン等があげられる。また、二塩基酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、グルタル酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等があげられ、高級脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和高级脂肪酸及び、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸等の不飽和高级脂肪酸があげられる。

【0026】ここで多価アルコールと二塩基酸と高級脂肪酸とを反応した混合エステル化合物(B)の熱可塑性ポリウレタン樹脂100重量部に対する配合量は、0.1～5重量部が好ましく、さらに好ましくは0.1～1重量部である。0.1重量部未満の場合には、金型からの離型性の改善が認められず、反対に5重量部を越えると、熱可塑性ポリウレタン樹脂への分散性が悪くなり、成形後のブリードアウトや基材との接着不良の原因となる。

【0027】本発明において、粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂の金型離型性に優れた効果を得るためには、多価アルコールと二塩基酸と高級脂肪酸を反応した混合エステル(B)の配合添加量が、上記に記した一定の範囲にすることが重要である。

【0028】本発明において混合エステル化合物(B)の混合方法は、あらかじめ熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の製造時にポリオールに混合する方法、また熱可塑性ポリウレタン樹脂を粉末化した後にヘンシェルミキサー、タンブラー等の高速攪拌混合機での後工程にて混合する方法がある。本発明という樹脂組成物とは、エステル化合物(B)を含む、コーティング、あるいは含浸された熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の粉体樹脂である。

【0029】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を成形材料として使用するには、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機可塑剤、充填剤、他の熱可塑性樹脂及び顔料、加工助剤、滑剤等を公知のものを添加して用いる。

【0030】本発明で言う粉末成形とは、流動浸漬法、静電塗布法、粉末溶射法、粉末回転成型法または粉末スラッシュ成形法等である。特に自動車内装材のカバーリング材料用途には、粉末回転成型法または粉末スラッシュ成形法が好ましい。

#### 【0031】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明するが、これはあくまで一態様でしかなく、本発明は実施例によってのみ限定されるものではない。また文中「部」はすべて重量基準を示す。

【0032】(粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の調整例)

(実施例1) 熱可塑性ポリウレタン(パンデックスTR-3080; 大日本インキ化学工業株式会社製)を、冷凍粉碎した平均粒径50～500 $\mu$ mのパウダー(A)100重量部に、ジペンタエリスリトール/アジピン酸/オレイン酸を2/8/1のモル比で反応した重縮合物(B、bと言う)0.5重量部を添加し、高速攪拌混合機(ヘンシェルミキサー)を用いて30秒間攪拌混合して均一な粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。得られた粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を下記の方法にて評価を行った。

【0033】(粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組

成物の評価方法)

#### スラッシュ成形性

試作電鍍金型(200mm×300mm×10mm)を230～240℃の型温になるように加熱し、これに粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を投入し余分の粉末を金型から除去する。膜厚が0.5mmになるよう粉末物のレベリングを行い、加圧エアーで強制冷却して成型シートを得る。得られたシートの表面性、均一膜厚性を評価した。

【0034】(評価基準)

○:非常に均一なシートが得られた。

△:部分的に不均一な部分が得られた。

×:均一なシートが成型できなかった。

#### 【0035】金型との離型性

上記スラッシュ成型試験で得られた成型シートの金型からの離型性を評価した。

(評価基準)

○:粘着もなく離型が容易。

△:離型時に若干金型との粘着が見られる。

×:金型からの離型が困難。

#### 【0036】成型物のブリードアウト

上記スラッシュ成型で得られたシートを80℃×16時間乾燥機にて放置。取り出し後、成型シート表面へのブリードアウト状態を観察した。

(評価基準)

○:ブリードアウトなし

×:ブリードアウト

以上の評価結果を表1に示した。

【0037】(実施例2) 実施例1と同様に熱可塑性ポリウレタンのパウダー(A)100部にジペンタエリスリトール/アジピン酸/オレイン酸を2/1/8のモル比で反応した重縮合物(B、bと言う)1部を混合して粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。得られた粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

【0038】(実施例3) 実施例1と同様に熱可塑性ポリウレタンのパウダー(A)100部にジペンタエリスリトール/アジピン酸/オレイン酸を2/1/8のモル比で反応した重縮合物(B、bと言う)5部を混合して粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。得られた粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

【0039】(実施例4) 実施例1と同様に熱可塑性ポリウレタンのパウダー(A)100部にペンタエリスリトール/アジピン酸/オレイン酸を2/1/4のモル比で反応した重縮合物(B、cと言う)1部を混合して粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。得られた粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

【0040】(比較例1) 実施例1と同様に熱可塑性ポ

リウレタンを冷凍粉碎して50～500 $\mu$ mの粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物(A)を得た。得られた粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

【0041】(比較例2)実施例1と同様に熱可塑性ポリウレタンのパウダー(A)100部にジペンタエリスリトール/アジピン酸/オレイン酸を2/1/8のモル比で反応した重縮合物(B、bと言う)10部を混合して粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。

得られた粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の\*10 【表1】

\*評価結果を表1に示した。

【0042】(比較例3)実施例1と同様に熱可塑性ポリウレタンのパウダー(A)100部にジメチルポリシロキサン(SH-200;東レダウコーニング株式会社製)(dと言う)を1部を混合して粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を得た。得られた粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

【0043】

		TPU (部)	添加剤 (部)	添加剤 の種類	スラッシ ュ成形性	離型性	ブリードア ウト性
実 施 例	1	100	0.5	b	○	○	○
	2	100	1	b	○	○	○
	3	100	5	b	○	○	○
	4	100	1	c	○	○	○
比 較 例	1	100	0	—	○	×	○
	2	100	10	b	○	○	×
	3	100	1	d	×	○	×

【0044】

【発明の効果】本発明の粉末成形用熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物は、スラッシュ成形性、成形品の粉末成形※

※時の金型離型性、耐ブリードアウト性に優れ、成形材料特に自動車内装材用に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

(C08L 75/04

67:00)

B29K 75:00

B29L 31:30

識別記号

F I

(C08L 75/04

67:00)

B29K 75:00

B29L 31:30

テマコード(参考)

F ターム(参考) 4F070 AA53 AC43 AC88 AE17 DA41  
DA46 FA01 FB06 FC03  
4F071 AA43 AA53 AC10 AD02 AD06  
AH11 BA01 BB01 BB13 BC01  
4F205 AA24 AA31 AB19A AC04  
AH26 GA01 GA12 GB13 GB21  
GB28 GC04  
4J002 CF012 CF282 CK021 CK031  
CK041 CK051 EH086 EH146  
GN00